

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-86875

(43)公開日 平成11年(1999)3月30日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/70
4/02
4/66
10/40

H 0 1 M 4/70 Z
4/02 C
4/66 A
10/40 B

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-245757

(22)出願日 平成9年(1997)9月10日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 数原 学

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 平塚 和也

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 池田 克治

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系二次電池用正極体

(57)【要約】

【課題】内部抵抗が小さく大電流での充放電が可能な非水系二次電池用正極体、特にはポリマー電解質を有する非水系二次電池用正極体の提供。

【解決手段】少なくとも片側の表面に厚さ0.5～5 μ mの粗面化層を有し、該粗面化層と厚さ8～30 μ mの粗面化されていない部分とからなるアルミニウム箔を正極集電体とし、正極活物質と一体化させた非水系二次電池用正極体、特に特定のポリマー電解質を有する非水系二次電池用正極体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極活物質を集電体と一体化させてなる非水系二次電池用正極体において、前記集電体が、少なくとも片面を粗面化されたアルミニウム箔からなり、該アルミニウム箔が片面あたり0.5～5 μ mの厚さの表面の粗面化層と8～30 μ mの厚さの粗面化されていない部分とからなることを特徴とする非水系二次電池用正極体。

【請求項2】アルミニウム箔がエッチングされた箔であり、かつアルミニウム箔の静電容量が5～40 μ F/cm²である請求項1記載の非水系二次電池用正極体。

【請求項3】粗面化層の表面が、0.05～0.5 μ mの孔径を有する孔を1cm²あたり5×10⁷～3×10¹⁰個有する海綿状の表面である請求項1又は2記載の非水系二次電池用正極体。

【請求項4】電解質として、有機ポリマーをマトリックスとし、リチウム塩の溶質とリチウム塩を溶解できる非水溶媒とからなる溶液を含有するポリマー電解質を含有する請求項1、2又は3記載の非水系二次電池用正極体。

【請求項5】ポリマー電解質のマトリックスが、2種以上の重合単位を含む共重合体であり、かつ該重合単位のうちの1種以上がフルオロオレフィンに基づく重合単位であって10重量%以上含まれる請求項4記載の非水系二次電池用正極体。

【請求項6】正極活物質とポリマー電解質との含有割合が、重量比で1/2～2/1である請求項4又は5記載の非水系二次電池用正極体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水系二次電池用正極体、特にポリマー電解質を有する非水系二次電池用正極体に関する。

【0002】

【従来の技術】電極活物質としてアルカリ金属、アルカリ金属イオンを吸蔵、放出可能な材料を用いる電池が高エネルギー密度を有するものとして注目されており、なかでもリチウム二次電池は特にエネルギー密度が高いため、電子機器の電源として広く用いられてつある。

【0003】従来の液状の電解液を用いた二次電池は、例えば、正極活物質、導電材及びバインダに溶剤を加えて混合したスラリーを、金属箔からなる集電体の表面に塗工して50～100 μ mの厚さの電極層を形成し、乾燥することによって集電体と一体化されたシート状の正極体を得る。負極体も同様にして得た後、シート状の正極体及び負極体を所要の寸法に切断し、間にセパレータのフィルムを挟んで捲回して素子とするか、又は正極と負極を間にセパレータのフィルムを挟んで多数交互に積層して素子とし、この素子を容器に収容して電解液を含浸させた後封口して電池としている。このような液状の電

解液を用いた二次電池は、充放電サイクル耐久性の向上が望まれている。

【0004】また、近年、一次電池及び二次電池に液状である電解液を用いることによって生じる漏液の対策、可燃性電解液の着火性低減対策、及び電池のフィルム状化による電子機器への組み込み性の向上とスペースの有効利用等の見地より、各種ポリマー電解質が提案されている（特表平8-507407）。

【0005】そのなかで、ポリエチレンオキッド系ポリマー電解質は電気化学的には安定であるが、有機電解液の溶媒の保持性が低い難点がある。三次元構造のポリアクリレート系ポリマー電解質は、溶媒の保持性はよいものの電気化学的に不安定で高電位の電池には適さない。

【0006】ポリフッ化ビニリデンからなるポリマー電解質は電気化学的に安定であり、フッ素原子を含むのでポリマーの耐熱性が高い特徴があるが、ポリマー電解質の温度を上げると電解液がポリマーよりにじみ出る。これに対し、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体を使用することによりこの問題を解決する試みもある。

【0007】さらに、従来のポリマー電解質使用リチウム二次電池は、大電流での充放電を行い難い欠点、充放電サイクル耐久性が劣る欠点があった。

【0008】一方、集電体については、酸化還元性を有する導電性高分子活物質との密着性を向上させるために、アルミニウム電解コンデンサの電極用アルミニウム電解箔を集電体とすることが提案されている（特開平8-298137）。

【0009】

30 【発明が解決しようとする課題】上記のアルミニウム電解コンデンサの電極用アルミニウム電解箔を集電体とし、フルオロオレフィンに基づく重合単位を含むポリマーをマトリックスとするポリマー電解質と正極活物質とからなる混合物を用いて正極体を構成した場合、平滑アルミニウム箔やサンドブラスト等で表面を粗面化したアルミニウム箔を集電体とする場合に比べて密着性は向上する。

40 【0010】しかし、得られた電極自体の強度は弱く、正極体の製造工程又は正極体／セパレータ／負極体の各シートの積層製造工程で破損が起りやすく、またアルミニウム電解箔は高価である問題がある。電極の強度を確保するためには電解箔の厚さを厚くすればよいが、電極の軽量化と小型化を損なうとともに、アルミニウム電解箔の使用量が増大してさらに高コストとなる問題がある。

50 【0011】また、平均孔径10～100 μ mの孔が25～50000個/cm²存在し、かつ開口率が5%未満であるアルミニウム集電体を用いることも提案されている（特開平9-022699）が、孔の密度が不充分であるためポリマー電解質の集電体に対する密着力が不

足し、集電体の強度とポリマー電解質の集電体への接合力のバランスをとるのが難しく、さらなる改良が望まれていた。

【0012】そこで本発明は、これらの問題点を解決し、内部抵抗が小さく、充放電サイクルを繰り返しても電極材料が電極から脱落せず電池容量の減少や内部抵抗の増大がなく、低コストかつ充放電サイクル耐久性の高い非水系二次電池用の正極体を提供することを目的とする。

【0013】またさらに、ポリマー電解質を有する非水系二次電池用正極体として、特定の表面構造を有するアルミニウム箔と特定のポリマー電解質を組み合わせて採用することにより、電解質の保持性がよく、安定で、充放電サイクル耐久性が優れた非水系二次電池の正極体を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、正極活物質を集電体と一体化させてなる非水系二次電池用正極体において、前記集電体が、少なくとも片面を粗面化されたアルミニウム箔からなり、該アルミニウム箔が片面あたり0.5～5μmの厚さの表面の粗面化層と8～30μmの厚さの粗面化されていない部分とからなることを特徴とする非水系二次電池用正極体を提供する。

【0015】本明細書においては、正極活物質、バインダ及び必要に応じて添加される導電材からなる正極を正極集電体と一体化させたものを正極体という。また、負極体についても同様の定義とする。

【0016】従来のアルミニウム電解コンデンサ用箔は、強度を維持しつつ高い容量を発現することが商品の基本命題である。一方、電池用集電体は活物質と集電体との接着力が強く、かつ集電体と一体化された電極の強度が強いことが必要とされており、アルミニウム電解コンデンサ用箔の基本命題とは異なる。したがって、アルミニウム電解コンデンサ用箔を電池用集電体に適用しても電池として良好な特性は得られない。そこで本発明者等はアルミニウム電解コンデンサ用箔とは切り離して新たな構造のアルミニウム箔について鋭意検討し、本発明を完成した。

【0017】本発明の正極集電体を形成するアルミニウム箔の静電容量は、5～40μF/cm²であることが好ましい。5μF/cm²未満であると、正極活物質とポリマー電解質の混合物の集電体への密着強度が低下する。

【0018】40μF/cm²を超えると、それ以上静電容量が大きくなってもバインダ又はポリマー電解質と正極活物質との混合物の集電体への密着強度はもはや向上しない。逆に集電体自体の機械的強度が低下するため、連続エッチングにより粗面化層を形成するときエッチング速度を遅くしなくてはならない。したがって、エッチングの効率が悪く、またエッチング液使用量が増加

するため副生塩化アルミニウムの量も増える。接合力、箔強度及びコストの観点より、特に10～30μF/cm²が好ましい。

【0019】本発明において、アルミニウム箔の粗面化層の厚さは片面あたり0.5～5μmである。0.5μm未満では正極活物質との接合力が低下する。特にポリマー電解質を使用する場合、ポリマー層と集電体との接合が表面でのみ行われるため接合力の低下が著しい。また、5μm超では接合力のさらなる向上はみられず、電池の軽量化のためには強度を発現させている粗面化されていない部分の厚さを薄くせざるを得ない結果、アルミニウム箔の強度が低下する。

【0020】本発明におけるアルミニウム箔のエッチング方法としては、交流エッチング、直流エッチング、化学エッチングの3つの方法がある。そして、エッチング液組成、温度、時間、周波数、電流密度、多段エッチング手法等を適宜選択することにより、粗面化層の厚さ、粗面化層の静電容量を変えた種々の粗面化構造の箔を工業的に連続生産できる。

【0021】交流エッチングによる海綿状の面構造の形成については、例えばR. S. AlwittらによるJ. Electrochem. Soc., 128, 300～305 (1981)、又は福岡らによる住友軽金属技報205～212 (19939の詳細な記載に基づいて行うことができる。交流エッチングでは、周波数を高くしたりエッチング温度を高くすることにより、アルミニウム箔の表面の孔の孔径を小さくできる。

【0022】交流エッチングにより形成される海綿状の多孔構造からなる粗面化層、及びアルミニウム箔表面を(100)面が配向して大部分を占めている箔を用いて直流エッチングを行い、箔の厚さ方向に垂直に孔が形成されたいわゆるビット箔構造の層が、本発明における集電体アルミニウム箔の表面の粗面化層の代表的な構造である。

【0023】本発明における集電体アルミニウム箔の表面は、電子顕微鏡で2万倍で投影したとき、開口部の孔径は実質的に0.05～0.5μmであることが好ましい。また、孔径が0.05～0.5μmである孔を1cm²あたり5×10⁷～3×10¹⁰個有することが好ましい。特に立方体、球状又はその中間の形状を基本エッチング形状とすることが好ましく、海綿状の粗面化構造であることが好ましい。エッチングによって形成された微細な孔による全表面積が静電容量を反映するが、孔径が0.05μm未満であるとバインダが細孔内部に入りにくくなって集電体と正極活物質との接合力が低下する。特にポリマー電解質を使用してポリマー電解質にバインダの機能を持たせる場合、その低下が著しい。

【0024】実質的な孔径が0.5μm超であるとアルミニウム箔の強度が低下し、また強度を確保するためには孔の数を減らす必要があり、接合力が低下するので好

ましくない。特に孔径は $0.08 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であることが好ましい。ただし、本明細書における孔径とは、顕微鏡で2万倍で観察したときに基本エッチング構造を有する孔の最長の径を示すものとする。

【0025】本発明によるアルミニウム集電体箔の海绵状のエッチング孔はこのように微細であり、孔の密度はエッチング孔同士が合体していないものとみなすと、電子顕微鏡で2万倍で観察したときに、表面の孔による開口率が20%以上であることが好ましい。孔による開口率が20%未満であると、バインダと集電体箔との接合面積が少なくなるので所望の接合力が得られない。特にポリマー電解質を使用してポリマー電解質にバインダの機能を持たせる場合、接合力が非常に弱い。

【0026】また、上記の孔径 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の孔は、箔表面の投影面積 1 cm^2 あたり 5×10^7 個未満であると接合力が不充分である。 3×10^{10} 個超であると粗面化層自体の強度が低下し、特にポリマー電解質を使用する場合は、ポリマー電解質が粗面化層の凹部に侵入して粗面化層と一体化して形成される複合層とアルミニウム箔の粗面化されていない部分との界面で剥離しやすくなるので好ましくない。より好ましくは $5 \times 10^8 \sim 1.5 \times 10^{10}$ 個である。

【0027】本発明では、アルミニウム集電体箔の粗面化されていない部分の厚さは $8 \sim 30 \mu\text{m}$ である。アルミニウム集電体箔の片面のみに正極活物質を含む層を設ける場合は、粗面化層は正極活物質層とアルミニウム箔の接合部となるアルミニウム箔の片面のみに設けてもよいが、アルミニウム箔に連続的に高速かつ安価に粗面化層を設ける場合は、箔の両面に粗面化層を設けてもよい。

【0028】粗面化されていない部分の厚さが $8 \mu\text{m}$ 未満であると箔の強度が不足し、正極活物質と集電体との接合時又は正極体とセパレータと負極体を連続的に積層する工程で破損しやすくなる。 $30 \mu\text{m}$ を超えると電極体の重量や体積が増加し、電池の軽量化、小型化の要求に対応しがたくなる。

【0029】本発明におけるアルミニウム集電体箔の機械的破断強度は、正極活物質と集電体との接合及び該集電体を有する正極体を有する電池の製造を容易にするために、箔幅 1 cm あたり 1.0 kg 以上であることが好ましい。特に 1.5 kg 以上が好ましい。また、強度を高めるにはアルミニウム箔の粗面化されていない部分の厚さを厚くせざるを得ず、電極の重量と体積が増加するので、箔幅 1 cm あたり 2.5 kg 以下が選択される。

【0030】本発明による正極体を有し、液状の電解質を有する非水系二次電池は、正極活物質を集電体に接着させるために使用されるバインダが強固に集電体に接着することにより、充放電サイクル耐久性に優れる。

【0031】本発明の正極体は、特にポリマー電解質を有する非水系二次電池に適用すると充放電サイクル耐久

性の向上効果が大きい。ポリマー電解質を有する非水系二次電池の場合、ポリマー電解質が電極に含有され、電解質の機能と同時にバインダの機能も有するが、ポリマー電解質は溶媒を含有して膨潤しているため、上記の電解液系の電極に含まれるバインダに比べ集電体との密着力が弱い。ところが本発明の正極体の場合、アルミニウム集電体箔の表面の凹部にポリマー電解質が入り込むことにより正極活物質とポリマー電解質とを集電体と強く密着させることができる。

10 【0032】本発明において、非水系二次電池用正極がポリマー電解質を有する場合、ポリマー電解質は有機ポリマーをマトリックスとし、リチウム塩の溶質とリチウム塩を溶解できる非水溶媒とからなる溶液を含有する。ポリマーのマトリックスである有機ポリマーは、2種以上の重合単位を含む共重合体であり、かつ該重合単位のうちの1種以上がフルオロオレフィンに基づく重合単位であって10重量%以上含まれると、電気化学的安定性が高く、高電圧で安定して作動できる二次電池が得られるので特に好ましい。

20 【0033】フルオロオレフィンに基づく重合単位を含む共重合体を重合によって得るための原料のフルオロオレフィンとしては種々のものが使用できるが、他の単量体との共重合性に優れ、ポリマーの強度が高い点で、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン又はヘキサフルオロプロピレンが好ましい。本発明におけるポリマー電解質のマトリックスの共重合体は、上記4種のフルオロオレフィンのうちの2種以上を共重合させた共重合体であっても、上記4種のフルオロオレフィンのうちの1種以上と他の単量体とを共重合させた共重合体であっても好ましく使用できる。

30 【0034】また、上記4種のフルオロオレフィンと共重合させる他の単量体としては、例えばヘキサフルオロアセトン、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ビバリン酸ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、エチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテル、ノルボルナジエン、クロトン酸及びそのエステル、アクリル酸及びそのアルキルエステル、メタクリル酸及びそのアルキルエステル、ビニレンカーボネート等が挙げられる。

40 【0035】また、上記4種のフルオロオレフィンとともに、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、（パーフルオロブチル）エチレン、（パーフルオロオクチル）プロピレン等のフルオロオレフィンを併用することも好ましい。

50 【0036】ポリマー電解質のマトリックスは具体的には、電気化学的安定性、ポリマー電解質としたときの電気伝導度、集電体との密着性、強度の観点より、フッ化

ビニリデン／パーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン／クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体等が好ましい。特にフッ化ビニリデン／パーフルオロビニルエーテル共重合体が上記特性が優れているので好ましい。ただし、本明細書において、A/B共重合体とは、Aに基づく重合単位とBに基づく重合単位とからなる共重合体を意味するものとする。

【0037】本発明におけるポリマー電解質のマトリックスを形成するポリマー中のフルオロオレフィンに基づく重合単位の含有割合は10重量%以上であることが好ましい。10重量%より少ないとポリマー電解質の柔軟性が高くなりすぎ、強度が低下する傾向にある。特に強度の高いポリマー電解質を得るためには60重量%以上であることがより好ましい。

【0038】また、1種類のフルオロオレフィンに基づく重合単位は、97重量%以下であることが好ましく、より好ましくは95重量%以下である。97重量%より多いとポリマーの結晶性が高くなり、柔軟性が低下して成形加工性が低下したり、リチウム塩溶液がマトリックス中に侵入しにくくなったり、ポリマー電解質の電気伝導度が低くなる。

【0039】ポリマー電解質のマトリックスを形成するポリマーは、ポリマー電解質の充放電時の体積変化防止、機械的強度向上の見地より必要に応じて架橋されることが好ましい。

【0040】ポリマー電解質のマトリックスを形成するポリマーの分子量は1万～100万が好ましい。分子量が100万を超えると、溶解粘度が著しく高くリチウム塩溶液との均一混合が困難となったり、リチウム塩溶液の保持量が少なくなってポリマー電解質の電気伝導度が低下するので好ましくない。一方、1万未満であると、ポリマー電解質の機械的強度が著しく低下するので好ましくない。特に好ましくは3万～50万が採用される。

【0041】また、正極中の正極活物質／ポリマー電解質の重量比は1/2～2/1であることが好ましい。重量比が1/2未満であると、電池の容量が低下する。2/1を超えると、集電体への接合力の低下や活物質同士の接合力が低下する。より好ましくは2/3～3/2である。

【0042】本発明において、フルオロオレフィンに基づく重合単位のポリマー中の含有割合、他の成分の含有割合、ポリマーの分子量等は、フィルムを形成するための有機溶媒へのマトリックスの溶解性又は分散性、マトリックスのリチウム塩溶液との混和性及びリチウム塩溶液の保持性、ポリマー電解質の集電体金属への接着性、強度、成形性、ハンドリング性、マトリックスの入手の容易性等により適宜選定できる。

【0043】本発明におけるポリマー電解質が含有する電解質溶液の非水溶媒としては、炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルは環状、鎖状いずれも使用できる。環状炭酸エステルとしてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等が例示される。鎖状炭酸エステルとしてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等が例示される。

【0044】本発明では上記炭酸エステルを単独で又は2種以上を混合して使用できる。他の溶媒と混合して使用してもよい。また、負極活物質の材料によっては、鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良できる場合がある。

【0045】本発明で使用される電解質としては、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等をアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上を使用することが好ましい。

【0046】本発明における電解質溶液は、前記電解質を前記溶媒に0.2～2.0mol/lの濃度で溶解しているのが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオン伝導度が低下し、ポリマー電解質の電気伝導度が低下する。より好ましくは0.5～1.5mol/lが選定される。

【0047】本発明では、マトリックス中に前記リチウム塩溶液が均一に分布したポリマー電解質と正極活物質の混合物を正極集電体と一体化させて正極体として使用するが、ポリマー電解質中のリチウム塩溶液の含有量は30～90重量%が好ましい。30重量%未満であると電気伝導度が低くなるので好ましくない。90重量%を超えるとポリマー電解質が固体状態を保てなくなるので好ましくない。特に好ましくは40～80重量%が採用される。

【0048】本発明の正極体は種々の方法で作製できる。電解液系の非水系二次電池に適用する場合は例えばバインダを有機溶媒に溶解又は均一に分散させ、さらに正極活物質を分散させスラリーとする。このスラリーを集電体上にバーコート又はドクターブレードによる塗布、キャスト又はスピンコートした後、乾燥して有機溶媒を除去して正極体とする。

【0049】また、ポリマー電解質を有する非水系二次電池の場合は、例えば、ポリマー電解質のマトリックスを形成するポリマーを有機溶媒に溶解又は均一に分散させ、リチウム塩を溶媒に溶解させた溶液と混合する（以下、この混合液をポリマー電解質形成用混合液ともいう）。この混合液をさらに正極活物質と混合してスラリーとし、集電体上にバーコート又はドクターブレードによる塗布、キャスト又はスピンコートした後、乾燥して主として前記ポリマーを溶解又は分散させた有機溶媒を除

去し、ポリマー電解質と正極活物質からなる混合物を正極集電体と一体化させた正極フィルムを得る。乾燥時にリチウム塩溶液に用いた溶媒が一部蒸発する場合は、該フィルムに新たにその溶媒を含浸させるか又はフィルムをその溶媒蒸気に暴露して所望の組成にする。

【0050】前記ポリマーを溶解又は分散させる有機溶媒としては、テトラヒドロフラン（以下、THFという）、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、N-メチルピロリドン、アセトン、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、酢酸エチル、酢酸ブチル等が使用できるが、乾燥により選択的にこの有機溶媒を除去するため、THF、アセトン等の沸点100℃以下の揮発性の有機溶媒が好ましい。

【0051】本発明における正極活物質はリチウムイオンを吸蔵、放出可能な物質である。例えば、周期表4族のTi、Zr、Hf、5族のV、Nb、Ta、6族のCr、Mo、W、7族のMn、8族のFe、Ru、9族のCo、10族のNi、11族のCu、12族のZn、Cd、13族のAl、Ga、In、14族のSn、Pb、15族のSb、Bi及び16族のTe等の金属を主成分とする酸化物及び複合酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物、オキシハロゲン化合物、前記金属とリチウムとの複合酸化物等が使用できる。

【0052】正極活物質に使用するリチウム含有化合物としては、特にリチウムとマンガンの複合酸化物、リチウムとコバルトの複合酸化物、リチウムとニッケルの複合酸化物が好ましい。これら正極活物質の粒径は、正極スラリの安定化や電極層自体の強度を発現させるためには30μm以下が好ましい。

【0053】正極活物質自体の導電性が不足する場合は、正極活物質に導電材を添加してもよい。なお導電材としては、好ましくは導電性が良好な天然黒鉛又は高度に黒鉛化した人造黒鉛が使用される。また、導電性を保持しつつ電解質の吸収性を向上させるため1～5重量%のカーボンブラックを添加することもできる。これらの導電材の粒径は5μm以下が好ましい。

【0054】また、ポリアニリン誘導体、ポリピロール誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリアセン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、又はそれらの共重合体等の導電性高分子材料も併用してもよい。

【0055】本発明の正極体を有する非水系二次電池においては、負極及び／又は正極にリチウムを含有させる。一般的には正極活物質の合成時に正極活物質をリチウム含有化合物とする。また、電池組立前に負極に化学的又は電気化学的方法でリチウムを含有させたり、電池組立時にリチウム金属を負極及び／又は正極に接触させて組み込むといった方法でリチウムを含有させることもできる。

【0056】本発明の正極体を有する非水系二次電池における負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵、放出可能

な材料である。これらの負極活物質を形成する材料は特に限定されないが、例えばリチウム金属、リチウム合金、炭素材料、周期表14、15族の金属を主体とした酸化物、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物等が挙げられる。

【0057】炭素材料としては、様々な熱分解条件で有機物を熱分解したものや人造黒鉛、天然黒鉛、土壤黒鉛、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛等を使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。これら負極活物質の粒径は負極スラリの安定化や電極自体の強度を発現させるためには30μm以下が好ましい。

【0058】本発明の正極体を有する非水系二次電池における負極体は、前記負極活物質と負極集電体を用い、正極体と同様に作製できる。

【0059】本発明の正極体を有する非水系二次電池においてポリマー電解質を有する非水系二次電池のセパレータは、例えば次のようにして形成する。すなわち、ポリマー電解質形成用混合液をスラリー状とし、ガラス板上にバーコート又はドクターブレードによる塗布、キャスト又はスピンコートした後、乾燥して主として前記ポリマーを溶解又は分散させた有機溶媒を除去し、これをガラス板から剥離し、ポリマー電解質からなるフィルムを得てセパレータとする。乾燥時にリチウム塩溶液の溶媒が一部蒸発する場合は、セパレータフィルムに新たにその溶媒を含浸させるか又はセパレータフィルムをその溶媒蒸気に暴露して所望の組成にする。

【0060】また、多孔質ポリプロピレン、多孔質ポリテトラフルオロエチレン、不織布、高分子織布、網等を補強体とし、ポリマー電解質を担持してセパレータとすると強度を向上できるので好ましい。

【0061】正極、セパレータ又は負極に使用するポリマー電解質のマトリックスは同じ組成であってもよいが、ポリマーの耐酸化性、耐還元性を考慮し、必要に応じて組成を異ならせてもよい。

【0062】本発明の正極体を有するリチウム電池の形状には特に制約はない。シート状（いわゆるフィルム状）、折り畳み状、巻回型有底円筒形、ボタン形等が用途に応じて選択される。

【0063】

【実施例】以下に実施例（例1、2）及び比較例（例3、4）により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0064】〔例1〕内容積1Lの攪拌機付きステンレス製オートクレーブを用い、イオン交換水を540g、tert-ブタノールを59.4g、sec-ブタノールを0.6g、C₈F₁₇CO₂NH₄を6g、Na₂HPO₄・12H₂Oを12g、過硫酸アンモニウムを6g、FeSO₄・7H₂Oを0.009g、EDTA・2H₂O（エチレンジアミン四酢酸二水物）を11g、

10

20

30

40

50

11

$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2$ CF_2 CF_3 を40.5g添加し、気相を窒素で置換後、フッ化ビニリデン99.8gを仕込んだ。25℃に昇温した後、 $\text{CH}_2\text{OH}\text{SO}_2\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ロングリット) の1重量%水溶液を21ml/hrの速度で添加して重合反応を行った。反応の進行とともに圧力が低下するので23気圧の圧力を維持するようにフッ化ビニリデンを仕込んだ。5時間後気相をバージして重合を停止し、濃度30重量%のエマルジョンを得た。

【0065】凝集、洗浄、乾燥し、フッ化ビニリデン/ $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2$ CF_2 CF_3 共重合体を回収した。この共重合体の組成は、フッ化ビニリデン/ $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2$ CF_2 CF_3 =89/11 (重量比) で、THFを溶媒とした極限粘度は1.4dl/gであった。

【0066】アルゴン雰囲気中で、この共重合体10重量部をTHF32重量部に攪拌しながら加温して溶解させた。これを溶液1とする。次にエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを体積比で1/1に混合した溶媒に LiPF_6 を1mol/lの濃度でアルゴン雰囲気中で溶解した。これを溶液2とする。

【0067】21重量部の溶液1に5重量部の溶液2を加え、60℃に加熱し攪拌した。この溶液をガラス板上にバーコートにて塗布し、40℃で1時間乾燥してアセトン除去し、厚さ100 μm の透明なポリマー電解質フィルムを得た。このフィルムの組成は、前記共重合体、エチレンカーボネート/プロピレンカーボネート混合溶媒、 LiPF_6 が重量比で48/46/6であった。

【0068】このフィルムをガラス基板より剥離し、交流インピーダンス法により電気伝導度を25℃、アルゴン雰囲気中で測定した。電気伝導度は $4\times 10^{-4}\text{S/cm}$ であった。

【0069】次に正極集電体を以下のようにして作製した。アルミニウム純度99.8重量%以上でありかつ銅の含量が0.05重量%未満であり、厚さ20 μm 、幅7cm、長さ10cmのアルミニウム箔を用い、塩酸10重量%/リン酸1重量%/硝酸4重量%/硫酸0.1重量%からなる混合水溶液をエッチング電解液として、1段目は電流密度0.4A/ cm^2 で45℃にて35Hz、2段目は0.3A/ cm^2 で25℃にて25Hzの交流2段エッチングを行い、両面を粗面化したアルミニウム箔を得た。

【0070】得られた箔は、厚さ19 μm で、粗面化層の厚さは両面とも同じであり、それぞれ2.5 μm であった。2万倍で電子顕微鏡観察をしたところ、海綿状エッチング孔が平均孔径0.1 μm であり、1 cm^2 あたりに存在する孔が約 8×10^9 個であり、引っ張り破断強度が箔幅1cmあたり1.6kgかつ静電容量が33F/ cm^2 であった。

12

【0071】正極活物質として粒径5 μm の LiCoO_2 粉末を11重量部、導電材として粒径0.01 μm 以下のアセチレンブラックを1.5重量部、上記共重合体を6重量部、溶液2を11重量部及びTHF70重量部をアルゴン雰囲気中で混合し、攪拌しながら加温してスラリーを得た。このスラリーを上記のアルミニウム箔にバーコートにて塗布、乾燥し、正極を得た。この正極集電体と正極活物質とポリマー電解質からなる正極体は、180度折り曲げても剥離等の異常は認められなかった。

【0072】負極活物質としてメソフェーズカーボンファイバ粉末 (平均直径8 μm 、平均長さ50 μm 、(002)面間隔0.336nm) 12重量部、上記共重合体6重量部、溶液2を11重量部、及びTHF70重量部をアルゴン雰囲気中で混合し、攪拌しながら加温してスラリーを得た。このスラリーを厚さ20 μm で表面をサンドブラストした銅箔にバーコートにて塗布、乾燥し、負極体を得た。

【0073】上記ポリマー電解質フィルムを1.5cm角に成形し、これを介して有効電極面積1cm \times 1cmの正極体と負極体を対向させ、厚さ1.5mmで3cm角の2枚のポリテトラフルオロエチレン背板で挟み締め付け、その外側を外装フィルムで覆うことによりリチウムイオン二次電池素子を組み立てた。この操作もすべてアルゴン雰囲気中で行った。

【0074】充放電条件は、0.5Cの定電流で、充電電圧は4.2Vまで、放電電圧は2.5Vまでの電位規制で充放電サイクル試験を行った。その結果、500サイクル後の容量維持率は93%であった。

【0075】[例2] 負極として厚さ100 μm のリチウム/アルミニウム合金箔を用いた以外は例1と同様にしてリチウム二次電池素子を組み立て、例1と同様に充放電サイクル試験を行った。500サイクル後の容量維持率は90%であった。

【0076】[例3] 例1におけるアルミニウムエッチングの電解条件すなわち、周波数、電流密度、温度、電解時間等を変更し、厚さ19 μm 、粗面化層を両面に有し片側の厚さが6 μm であり、2万倍の電子顕微鏡観察により測定される海綿状エッチング孔の平均孔径が0.08 μm 、1 cm^2 あたりに存在する孔の数が約 4×10^{10} 個であり、粗面化されていない部分が7 μm であるアルミニウム箔集電体を得た。この箔の引っ張り破断強度は箔幅1cmあたり0.8kgであり、静電容量は150F/ cm^2 であった。例1と同様に正極体を作製したところ、正極体のハンドリング中に正極体が切斷し、使用に耐えなかった。

【0077】[例4] 厚さ30 μm のアルミニウム箔を#600のサンドペーパーにて機械的に粗面化したものを正極集電体に用いた以外は、例1と同様にして正極体を作製した。粗面化された集電体の表面には、深さ7 μm 、幅4~15 μm の線状溝が形成されていた。正極体

は、平坦に置いた状態では異常はなかったが、90度折り曲げた時点で集電体より剥離した。この正極体を用いて例1と同様にポリマー電池を作製し充放電サイクルテストを行ったところ、50サイクル後の容量維持率は50%であった。

【0078】また、厚さ20 μ mのアルミニウム箔に同様に深さ7 μ m、幅4~15 μ mの線状溝を形成し、例1と同様に正極体を作製したところ、正極体の強度が弱く、電池を作製できなかった。

【0079】

【発明の効果】本発明の非水系二次電池用正極体は、正極活物質及びバインダと集電体との密着力が強いため充放電サイクル特性が優れる。特に、ポリマー電解質を有する非水系二次電池の場合、溶媒を含有して膨潤したポリマー電解質がバインダの機能も有するため電解液系の電池に比べ正極活物質と集電体との密着力が弱いことが問題になっているが、本発明の正極体を用いれば正極活物質及びポリマー電解質と集電体との密着力が強く、サイクル特性が優れたポリマー電解質使用二次電池が得られる。

10

フロントページの続き

(72)発明者 神谷 浩樹
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 田村 正之
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

PAT-NO: JP411086875A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11086875 A
TITLE: POSITIVE ELECTRODE FOR
NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY
PUBN-DATE: March 30, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KAZUHARA, MANABU	
HIRATSUKA, KAZUYA	
IKEDA, KATSUHARU	
KAMIYA, HIROKI	
TAMURA, MASAYUKI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ASAHI GLASS CO LTD	N/A

APPL-NO: JP09245757
APPL-DATE: September 10, 1997

INT-CL (IPC): H01M004/70 , H01M004/02 ,
H01M004/66 , H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stable current collector having a good holding property of an electrolyte and superior in charge/discharge

cycle durability by forming the current collector with an aluminum foil roughened at least on one face, and providing a roughened layer with the thickness in a specific range and an unroughened portion with the thickness in a specific range on one face of the aluminum foil.

SOLUTION: An aluminum foil is roughened at least on one face, and this face is constituted of a roughened layer on a surface with a thickness of 0.5-5 μm and an unroughened portion with the thickness of 8-30 μm . When a layer containing a positive electrode active material is provided only on one face of the aluminum current collector foil, the roughened layer may be provided only on one face of the aluminum foil serving as a junction between the positive electrode active material layer and the aluminum foil. However, when the roughened layer is continuously provided on the aluminum foil at a high speed and at a low cost, the roughened layer may be provided on both faces of the aluminum foil, thereby a binder can be stuck firmly to the current collector.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

LEGAL
STATUS

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-086875

(43)Date of publication of application : 30.03.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/70

H01M 4/02

H01M 4/66

H01M 10/40

(21)Application number : 09-245757

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 10.09.1997

(72)Inventor : KAZUHARA MANABU

HIRATSUKA KAZUYA

IKEDA KATSU HARU

KAMIYA HIROKI

TAMURA MASAYUKI

(54) POSITIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stable current collector having a good holding property of an electrolyte and superior in charge/discharge cycle durability by forming the current collector with an aluminum foil roughened at least on one face, and providing a roughened layer with the thickness in a specific range and an unroughened portion with the thickness in a specific range on one face of the aluminum foil.

SOLUTION: An aluminum foil is roughened at least on one face, and this face is constituted of a roughened layer on a surface with a thickness of 0.5-5 μm and an unroughened portion with the thickness of 8-30 μm . When a layer containing a positive electrode active material is provided only on one face of the aluminum current collector foil, the roughened layer may be provided only on one face of the aluminum foil serving as a junction between the positive electrode active material layer and the aluminum foil. However, when the roughened layer is continuously provided on the aluminum foil at a high speed and at a low cost, the roughened layer may be provided on both faces of the aluminum foil, thereby a binder can be stuck firmly to the current collector.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the positive electrode body for nonaqueous secondary batteries, especially the positive electrode body for nonaqueous secondary batteries which has a polymer electrolyte.

[0002]

[Description of the Prior Art]The cell using the material as an electrode active material which emits [occlusion and] an alkaline metal and alkali metal ion attracts attention as what has high energy density, and especially, since the energy density is high, especially a lithium secondary battery is widely used as a power supply of electronic equipment.

[0003]The sheet shaped positive electrode body which the rechargeable battery using the conventional liquefied electrolysis solution carried out coating of the slurry which added the solvent to positive active material, the conducting material, and the binder, and was mixed to the surface of the charge collector which consists of metallic foils, for example, formed the 50-100-micrometer-thick electrode layer, and was united with the charge collector by drying is obtained. After obtaining a negative electrode body similarly, sheet shaped positive electrode body and negative electrode body are cut in a necessary size, It obturates, after it wound on both sides of the film of a separator in between, and considering it as the element, or laminating many anodes and negative electrodes by turns on both sides of the film of a separator in between, considering it as an element, accommodating this element in a container and impregnating with an electrolysis solution, and it is considered as the cell. Improvement in charge-and-discharge cycle durability [rechargeable battery / using such a liquefied electrolysis solution] is desired.

[0004]The measure against the liquid spill produced by using a liquefied electrolysis solution for a primary battery and a rechargeable battery in recent years, Various polymer electrolytes

are proposed from standpoints by the measure against ignitionability reduction of an inflammable electrolysis solution, and film-state-izing of a cell, such as improvement in the inclusion nature to electronic equipment, and effective use of a space (Patent Publication Heisei 8-507407).

[0005]Although the polyethylene oxide system polymer electrolyte is electrochemically stable in it, there is a difficulty that the holdout of the solvent of organic electrolysis liquid is low. The polyacrylate system polymer electrolyte of the three-dimensional structure of the holdout of a solvent is electrochemically [a good thing] unstable, and does not fit the cell of high potential.

[0006]The polymer electrolyte which consists of polyvinylidene fluorides is electrochemically stable, since a fluorine atom is included, there is the feature that the heat resistance of polymer is high, but if the temperature of a polymer electrolyte is raised, an electrolysis solution will ooze from polymer. On the other hand, the trial which solves this problem also occurs by using the copolymer of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene.

[0007]The conventional polymer electrolyte use lithium secondary battery had a fault which cannot perform the charge and discharge in a high current easily, and a fault which is inferior in charge-and-discharge cycle durability.

[0008]On the other hand, about the charge collector, in order to raise adhesion with the conductive polymer active material which has oxidation reduction nature, using aluminum electrolysis foil for electrodes of an aluminium electrolytic capacitor as a charge collector is proposed (JP,8-298137,A).

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Aluminum electrolysis foil for electrodes of the above-mentioned aluminium electrolytic capacitor is used as a charge collector, When a positive electrode body is constituted using the mixture which consists of a polymer electrolyte which makes a matrix polymer including the polymerization unit based on a fluoroolefin, and positive active material, Adhesion improves compared with the case where aluminium foil which carried out surface roughening of the surface with smooth aluminium foil, sandblasting, etc. is used as a charge collector.

[0010]However, the intensity of the obtained electrode itself is weak, and breakage takes place easily by the manufacturing process of a positive electrode body, or the lamination manufacturing process of each sheet of a positive electrode body / separator / negative electrode body, and aluminum electrolysis foil has an expensive problem. Although what is necessary is just to thicken thickness of electrolytic foil in order to secure the intensity of an electrode, while spoiling the weight saving of an electrode, and a miniaturization, there is a problem which the amount of the aluminum electrolysis foil used increases, and serves as a high cost further.

[0011]The hole of 10-100 micrometers of average pore sizes does 25-50000 piece [cm^2]

existence of, and it is also proposed that a numerical aperture uses the aluminum collector which is less than 5% -- *** (JP,9-022699,A). Since the density of a hole was insufficient, the adhesion power to the charge collector of a polymer electrolyte was insufficient, it was difficult to balance the junction power to the intensity of a charge collector, and the charge collector of a polymer electrolyte, and the further improvement was desired.

[0012]Then, this invention solves these problems, even if internal resistance is small and repeats a charging and discharging cycle, an electrode material is not omitted from an electrode, it has neither reduction of cell capacity, nor increase of internal resistance, and an object of this invention is to provide low cost and the high positive electrode body for nonaqueous secondary batteries of charge-and-discharge cycle durability.

[0013]By adopting combining the aluminium foil which has a specific surface structure as a positive electrode body for nonaqueous secondary batteries which has a polymer electrolyte, and a specific polymer electrolyte, electrolytic holdout is good and stable. It aims at providing the positive electrode body of the nonaqueous secondary battery which was excellent in charge-and-discharge cycle durability.

[0014]

[Means for Solving the Problem]In a positive electrode body for nonaqueous secondary batteries which this invention makes come to unite positive active material with a charge collector. A positive electrode body for nonaqueous secondary batteries, wherein said charge collector consists of aluminium foil by which surface roughening was carried out at least in one side and this aluminium foil consists of a portion by which surface roughening of a thickness of 8-30 micrometers is not carried out to a surface roughening layer of the 0.5-5 micrometers per one side-thick surface is provided.

[0015]In this specification, a thing which made an anode which consists of a conducting material added positive active material, a binder, and if needed unite with a positive pole collector is called positive electrode body. It is considered as a definition with the same said of a negative electrode body.

[0016]It is an elementary proposition of goods to reveal high capacity, the conventional foil for aluminium electrolytic capacitors maintaining intensity. On the other hand, it is needed that a charge collector for cells has strong adhesive strength of an active material and a charge collector, and intensity of an electrode united with a charge collector is strong, and it differs from an elementary proposition of foil for aluminium electrolytic capacitors. Therefore, even if it applies foil for aluminium electrolytic capacitors to a charge collector for cells, the characteristic good as a cell is not obtained. Then, this invention persons separated from foil for aluminium electrolytic capacitors, examined aluminium foil of a new structure wholeheartedly, and completed this invention.

[0017]As for electric capacity of aluminium foil which forms a positive pole collector of this

invention, it is preferred that it is 5-40-micro F/cm². Adhesion strength to a charge collector of a mixture of positive active material and a polymer electrolyte falls that it is less than 5 micro F/cm².

[0018]If 40 micro F/cm² is exceeded, even if electric capacity becomes large more, adhesion strength to a charge collector of a mixture of a binder or a polymer electrolyte, and positive active material will not improve any longer. Conversely, since a mechanical strength of the charge collector itself falls, an etch rate must be made late when forming a surface roughening layer by continuation etching. Therefore, efficiency of etching is bad, and since the amount of the etching reagent used increases, quantity of a byproduction aluminium chloride also increases. 10 - 30 micro F/cm² is especially more preferred than a viewpoint of junction power, foil intensity, and cost.

[0019]In this invention, surface roughening layer thickness of aluminium foil is 0.5-5 micrometers per one side. In less than 0.5 micrometer, junction power with positive active material declines. When using especially a polymer electrolyte, since junction to a polymer layer and a charge collector is performed only on the surface, a fall of junction power is remarkable. At more than 5 micrometers, the further improvement in junction power is not found, but for a weight saving of a cell, as a result of making thin thickness of a portion which is making intensity reveal and by which surface roughening is not carried out, intensity of aluminium foil falls.

[0020]Etching methods of aluminium foil in this invention include three methods, exchange etching, direct-current etching, and chemical etching. And foil of various surface roughening structures where electric capacity of surface roughening layer thickness and a surface roughening layer was changed can be industrially produced continuously by choosing suitably an etching-reagent presentation, temperature, time, frequency, current density, the multi stage etching technique, etc.

[0021]About formation of a spongy plane structure by exchange etching. For example, J.Electrochem.Soc. by R.S.Alwitt and others, 128,300-305 (1981), or the Sumitomo light metal technical reports 205-212 (it can carry out based on a detailed statement of 19939.) by Fukuoka and others In exchange etching, an aperture of a hole of the surface of aluminium foil can be made small by making frequency high or making etching temperature high.

[0022]A surface roughening layer which consists of spongy porous structure formed by exchange etching. And the so-called layer of pit foil structure where performed direct-current etching using foil which a field (100) carried out orientation of the aluminium foil surface, and occupies most, and a hole was formed at right angles to a thickness direction of foil is a typical structure of a surface roughening layer of the surface of charge collector aluminium foil in this invention.

[0023]As for an aperture of an opening, when the surface of charge collector aluminium foil in this invention is projected by 20,000 times with an electron microscope, it is preferred that it is 0.05-0.5 micrometer substantially. It is preferred that an aperture 1 cm^2 Hits and 5×10^7 - 3×10^{10} **** carries out a hole which is 0.05-0.5 micrometer. It is preferred a cube and spherical or especially to make the middle shape into a basic etching configuration, and it is preferred that it is a spongy surface roughening structure. Although the total surface area by a detailed hole formed by etching reflects electric capacity, a binder becomes it difficult to go into an inside of fine pores that an aperture is less than 0.05 micrometer, and junction power of a charge collector and positive active material declines. The fail is remarkable when giving a function of a binder to a polymer electrolyte especially using a polymer electrolyte.

[0024]Since it is necessary to reduce the number of holes and junction power declines in order for intensity of aluminium foil to fall that a substantial aperture is more than 0.5 micrometer and to secure intensity, it is not desirable. As for especially an aperture, it is preferred that it is 0.08-0.3 micrometer. However, an aperture in this specification shall show the longest path of a hole which has basic etching structure, when it observes by 20,000 times under a microscope.

[0025]A spongy etching pit of aluminum collector foil by this invention is detailed in this way, and when it considered that density of a hole was that with which etching pits have not united and observes by 20,000 times with an electron microscope, it is preferred that a numerical aperture by a surface hole is not less than 20%. Since a plane-of-composition product of a binder and collector foil decreases that a numerical aperture by a hole is less than 20%, desired junction power is not obtained. Junction power is dramatically weak when giving a function of a binder to a polymer electrolyte especially using a polymer electrolyte.

[0026]A hole with the above-mentioned aperture of 0.05-0.5 micrometer has insufficient junction power in it being less than a project area [of $1 \text{ cm}]^2$ per 5×10^7 individual of a foil surface. When intensity of the surface roughening layer itself falls that it is more than a 3×10^{10} piece and it uses especially a polymer electrolyte, Since a polymer electrolyte exfoliates easily in an interface with a portion to which surface roughening of a composite layer formed by trespassing upon a crevice of a surface roughening layer and uniting with a surface roughening layer and the aluminium foil is not carried out, it is not desirable. It is a 5×10^8 - 1.5×10^{10} individual more preferably.

[0027]In this invention, thickness of a portion to which surface roughening of the aluminum collector foil is not carried out is 8-30 micrometers. When providing a layer which contains positive active material only in one side of aluminum collector foil, Although a surface roughening layer may be provided only in one side of aluminium foil used as a positive active material layer and a joined part of aluminium foil, when providing a surface roughening layer in

aluminium foil at high speed and cheaply continuously, a surface roughening layer may be provided in both sides of foil.

[0028]Intensity of foil runs short that thickness of a portion by which surface roughening is not carried out is less than 8 micrometers, and it becomes easy to damage at a process of laminating continuously the time of junction to positive active material and a charge collector or a positive electrode body, a separator, and a negative electrode body. When it exceeds 30 micrometers, weight and volume of an electrode body increase and it becomes difficult to satisfy a demand of a weight saving of a cell, and a miniaturization.

[0029]As for mechanical breaking strength of aluminum collector foil in this invention, in order to make easy manufacture of a cell which has a positive electrode body which has junction to positive active material and a charge collector, and this charge collector, it is preferred that it is 1.0 kg or more per foil width of 1 cm. Especially not less than 1.5 kg is preferred. Since a thick kink colander is not obtained but weight and volume of an electrode increase thickness of a portion by which surface roughening of the aluminium foil is not carried out for raising intensity, 2.5 kg or less per foil width of 1 cm is chosen.

[0030]A nonaqueous secondary battery which has a positive electrode body by this invention, and has a liquefied electrolyte is excellent in charge-and-discharge cycle durability, when a binder used in order to paste up positive active material on a charge collector pastes a charge collector firmly.

[0031]When especially a positive electrode body of this invention is applied to a nonaqueous secondary battery which has a polymer electrolyte, its improved effect of charge-and-discharge cycle durability is large. In the case of a nonaqueous secondary battery which has a polymer electrolyte, a polymer electrolyte contains in an electrode and it also has a function of a binder simultaneously with an electrolytic function, but since a polymer electrolyte contains a solvent and is swelling, compared with a binder contained in an electrode of the above-mentioned electrolysis solution system, its adhesion power with a charge collector is weak. However, when it is a positive electrode body of this invention, and a polymer electrolyte enters a crevice of the surface of aluminum collector foil, positive active material and a polymer electrolyte can be strongly stuck with a charge collector.

[0032]In this invention, when an anode for nonaqueous secondary batteries has a polymer electrolyte, a polymer electrolyte makes organic polymer a matrix and contains a solution which consists of a solute of lithium salt, and a nonaqueous solvent which can dissolve lithium salt. Organic polymer which is a matrix of polymer, It is a copolymer including two or more sorts of polymerization units, and when one or more sorts in this polymerization unit are the polymerization units based on a fluoroolefin and are contained 10% of the weight or more, electrochemical stability is high, and especially since a rechargeable battery which can stabilize and operate by high tension is obtained, it is desirable.

[0033]Although various things can be used as a fluoroolefin of a raw material for obtaining a copolymer including a polymerization unit based on a fluoroolefin by polymerization, it excels in copolymeric [with other monomers], and chlorotrifluoroethylene, tetrafluoroethylene, vinylidene fluoride, or hexafluoropropylene is preferred at a point that intensity of polymer is high. A copolymer of a matrix of a polymer electrolyte in this invention can be preferably used, even if it is the copolymer to which copolymerization of 1 or more of the four above-mentioned sorts of fluoroolefins and other monomers was carried out even if it was the copolymer to which copolymerization or more of two of the four above-mentioned sorts of fluoroolefins was carried out.

[0034]As other monomers which carry out copolymerization to the four above-mentioned sorts of fluoroolefins, For example, hexafluoroacetone, perfluoro (methyl vinyl ether), Perfluoro (propylvinyl ether), ethylene, propylene, Isobutylene, vinyl pivalate, vinyl acetate, benzoic acid vinyl, ethyl vinyl ether, Butylvinyl ether, cyclohexylvinyl ether, ethyl allyl ether, Cyclohexyl allyl ether, norbornadiene, crotonic acid and its ester, acrylic acid and its alkyl ester, methacrylic acid and its alkyl ester, vinylene carbonate, etc. are mentioned.

[0035]It is also preferred to use together fluoroolefins, such as trifluoroethylene and vinyl fluoridation, ethylene (perfluoro butyl), and propylene (perfluoro octyl), with the four above-mentioned sorts of fluoroolefins.

[0036]A matrix of a polymer electrolyte specifically, Electrical conductivity when it is considered as electrochemical stability and a polymer electrolyte, adhesion with a charge collector, From a strong viewpoint, vinylidene fluoride / perfluoro vinyl ether copolymer, Vinylidene fluoride / chlorotrifluoroethylene copolymer, vinylidene fluoride / hexafluoropropylene / tetrafluoroethylene copolymer, vinylidene fluoride / hexafluoropropylene copolymer, etc. are preferred. Since vinylidene fluoride / perfluoro vinyl ether copolymer is especially excellent in the above-mentioned characteristic, it is desirable. However, in this specification, an A/B copolymer shall mean a copolymer which consists of a polymerization unit based on A, and a polymerization unit based on B.

[0037]As for a content ratio of a polymerization unit based on a fluoroolefin in polymer which forms a matrix of a polymer electrolyte in this invention, it is preferred that it is 10 % of the weight or more. When less than 10 % of the weight, it is in a tendency for the pliability of a polymer electrolyte to become high too much, and for intensity to fall. In order to obtain a polymer electrolyte especially with high intensity, it is more preferred that it is 60 % of the weight or more.

[0038]As for a polymerization unit based on one kind of fluoroolefin, it is preferred that it is 97 or less % of the weight, and it is 95 or less % of the weight more preferably. If more than 97 % of the weight, the crystallinity of polymer will become high, pliability falls, and molding workability falls, a lithium salt solution becomes being hard to invade into a matrix, or electrical

conductivity of a polymer electrolyte becomes low.

[0039]As for polymer which forms a matrix of a polymer electrolyte, it is more preferred than a standpoint of prevention from a volume change at the time of charge and discharge of a polymer electrolyte, and improvement in a mechanical strength that a bridge is constructed if needed.

[0040]As for a molecular weight of polymer which forms a matrix of a polymer electrolyte, 10,000-1 million are preferred. If a molecular weight exceeds 1 million, since it becomes it is remarkable, is high and difficult to mix dissolution viscosity homogenously with a lithium salt solution, or the amount of maintenance of a lithium salt solution will decrease and electrical conductivity of a polymer electrolyte will fall, it is not desirable. On the other hand, since a mechanical strength of a polymer electrolyte falls remarkably that it is less than 10,000, it is not desirable. 30,000-500,000 are adopted especially preferably.

[0041]As for a weight ratio of the positive active material/polymer electrolyte in an anode, it is preferred that it is 1 / 2 - 2/1. Capacity of a cell falls that a weight ratio is less than 1/2. If 2/1 is exceeded, junction power of a fall of junction power to a charge collector or active materials will decline. It is 2 / 3 - 3/2 more preferably.

[0042]In this invention, a content ratio in polymer of a polymerization unit based on a fluoroolefin, a content ratio of other ingredients, a molecular weight of polymer, etc., Solubility or dispersibility of a matrix to an organic solvent for forming a film, It can select suitably according to miscibility with a lithium salt solution of a matrix and the holdout of a lithium salt solution, an adhesive property to charge collector metal of a polymer electrolyte, intensity, a moldability, handling nature, the ease of acquisition of a matrix, etc.

[0043]As a nonaqueous solvent of an electrolytic solution which a polymer electrolyte in this invention contains, carbonic ester is preferred. Carbonic ester can use both annular and a chain. Propylene carbonate, ethylene carbonate, etc. are illustrated as cyclic carbonate. As chain carbonic ester, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, methylpropyl carbonate, methyliso propyl carbonate, etc. are illustrated.

[0044]In this invention, the above-mentioned carbonic ester can be used for independent or two sorts or more, mixing. It may be used mixing with other solvents. If chain carbonic ester and cyclic carbonate are used together depending on material of negative electrode active material, a discharge characteristic, cycle durability, and charge and discharge efficiency may be improvable.

[0045]As an electrolyte used by this invention, ClO_4^- and CF_3SO_3^- . It is preferred to use any one or more sorts of the lithium salt which uses BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , and CF_3CO_2^- .

$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, etc. as an anion.

[0046]As for an electrolytic solution in this invention, it is preferred to dissolve said electrolyte in said solvent by concentration of 0.2 - 2.0 mol/l. If it deviates from this range, ionic conductivity will fall and electrical conductivity of a polymer electrolyte will fall. 0.5 - 1.5 mol/l is selected more preferably.

[0047]As for content of a lithium salt solution in a polymer electrolyte, although said lithium salt solution makes a mixture of a polymer electrolyte and positive active material which were distributed uniformly unite with a positive pole collector and uses it as a positive electrode body into a matrix in this invention, 30 to 90 % of the weight is preferred. Since electrical conductivity becomes if low that it is less than 30 % of the weight, it is not desirable. Since it becomes impossible for a polymer electrolyte to maintain a solid state when it exceeds 90 % of the weight, it is not desirable. 40 to 80 % of the weight is adopted especially preferably.

[0048]A positive electrode body of this invention is producible by various methods. When applying to a nonaqueous secondary battery of an electrolysis solution system, an organic solvent is made to distribute a binder to the dissolution or homogeneity, positive active material is distributed further, and it is considered as slurry. On a charge collector, this slurry is dried, spreading by bar coater or a doctor blade, the cast, or after carrying out a spin coat, an organic solvent is removed, and it is considered as a positive electrode body.

[0049]In the case of a nonaqueous secondary battery which has a polymer electrolyte, polymer which forms a matrix of a polymer electrolyte is mixed with the dissolution or a solution which made it distribute uniformly and was made to dissolve lithium salt in a solvent to an organic solvent, for example (this mixed liquor is also hereafter called mixed liquor for polymer electrolyte formation). Spreading mix this mixed liquor with positive active material further, consider it as slurry, and according to bar coater or a doctor blade to a charge collector top, The cast or after carrying out a spin coat, an organic solvent which dried, and mainly dissolves or distributed said polymer is removed, and an anode film which made a mixture which consists of a polymer electrolyte and positive active material unite with a positive pole collector is obtained. When some solvents used for a lithium salt solution at the time of desiccation evaporate, this film is newly impregnated with the solvent, or a film is exposed to the solvent vapor, and it is made a desired presentation.

[0050]As an organic solvent dissolved or distributed, said polymer, Although a tetrahydrofuran (henceforth THF), methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, toluene, xylene, N-methyl pyrrolidone, acetone, acetonitrile, dimethyl carbonate, ethyl acetate, butyl acetate, etc. can be used. In order for desiccation to remove this organic solvent selectively, a volatile organic solvent of 100 °C or less of boiling points, such as THF and acetone, is preferred.

[0051]Positive active material in this invention is a substance which emits [occlusion and] a lithium ion. For example, V of periodic table 4 fellows' Ti, Zr, Hf, and five fellows, Nb, Ta, six fellows' Cr, Co of Mn of Mo, W, and seven fellows, eight fellows' Fe, Ru, and nine fellows, ten

fellows' nickel, Eleven fellows' Cu, 12 fellows' Zn, Cd, 13 fellows' aluminum, Ga, In, 14 fellows' Sn, Chalcogen ghosts, such as an oxide and a multiple oxide, a sulfide, etc. which use metal, such as Te of Pb, 15 fellows' Sb, Bi, and 16 fellows, as the main ingredients, a oxy halogenide, a multiple oxide of said metal and lithium, etc. can be used.

[0052]Especially as a lithium contained compound used for positive active material, a multiple oxide of lithium, a multiple oxide of manganese and lithium, a multiple oxide of cobalt and lithium, and nickel is preferred. As for particle diameter of these positive active material, in order to make stabilization of anode slurry, and intensity of the electrode layer itself reveal, 30 micrometers or less are preferred.

[0053]When the conductivity of the positive active material itself runs short, a conducting material may be added to positive active material. As a conducting material, desirable natural graphite with good conductivity or an artificial graphite graphitized highly is used. Since electrolytic absorptivity is raised holding conductivity, 1 to 5% of the weight of carbon black can also be added. As for particle diameter of these conducting materials, 5 micrometers or less are preferred.

[0054]Conductive polymers, such as a poly aniline derivative, a polypyrrole derivative, a poly thiophene derivative, a poly acene derivative, poly para-phenylene derivatives, or those copolymers, may also be used together.

[0055]A negative electrode and/or an anode are made to contain lithium in a nonaqueous secondary battery which has a positive electrode body of this invention. Generally, let positive active material be a lithium contained compound at the time of composition of positive active material. Lithium can also be made to contain by a method of, or making lithium containing, or contacting a lithium metal to a negative electrode and/or an anode, and building it into a negative electrode with an electrochemical process before a battery assembly at the time of a battery assembly.

[0056]Negative electrode active material in a nonaqueous secondary battery which has a positive electrode body of this invention is the material which emits [occlusion and] a lithium ion. Although material in particular that forms such negative electrode active material is not limited, an oxide, carbon compounds, a silicon carbide compound, a silicon oxide compound, a titanium sulfide, a boron carbide compound, etc. which made a subject metal of a lithium metal, a lithium alloy, a carbon material, the periodic table 14, and 15 fellows, for example are mentioned.

[0057]As a carbon material, what carried out the pyrolysis of the organic matter on various pyrolysis conditions, an artificial graphite, natural graphite, soil black lead, expanded graphite, scaly graphite, etc. can be used. A compound which makes tin oxide a subject can be used as an oxide. As for particle diameter of these negative electrode active material, in order to make stabilization of negative-electrode slurry, and intensity of the electrode itself reveal, 30

micrometers or less are preferred.

[0058]A negative electrode body in a nonaqueous secondary battery which has a positive electrode body of this invention is producible like a positive electrode body using said negative electrode active material and a negative pole collector.

[0059]A separator of a nonaqueous secondary battery which has a polymer electrolyte in a nonaqueous secondary battery which has a positive electrode body of this invention is formed as follows, for example. Namely, spreading make mixed liquor for polymer electrolyte formation into slurry form, and according to bar coater or a doctor blade to a glass plate top. The cast or after carrying out a spin coat, an organic solvent which dried, and mainly dissolves or distributed said polymer is removed, this is exfoliated from a glass plate, a film which consists of polymer electrolytes is obtained, and it is considered as a separator. When some solvents of a lithium salt solution evaporate at the time of desiccation, a separator film is newly impregnated with the solvent, or a separator film is exposed to the solvent vapor, and it is made a desired presentation.

[0060]Since intensity can be improved if porosity polypropylene, porosity polytetrafluoroethylene, a nonwoven fabric, polymers textile fabrics, a net, etc. are used as a reinforcement body, a polymer electrolyte is supported and it is a separator, it is desirable.

[0061]Although a matrix of a polymer electrolyte used for an anode, a separator, or a negative electrode may be the same presentation, in consideration of the oxidation resistance of polymer, and reduction-proof nature, a presentation may be changed if needed.

[0062]There are no restrictions in particular in shape of a lithium cell of having a positive electrode body of this invention. A sheet shaped (what is called film state), a letter of folding, a wound type closed-end cylindrical shape, a button form, etc. are chosen according to a use.

[0063]

[Example]Although an example (Examples 1 and 2) and a comparative example (Examples 3 and 4) explain this invention concretely below, this invention is not limited to these.

[0064][Example 1] The autoclave made from stainless steel with an agitator of the content volume 1L is used, 59.4 g and sec-butanol for 540 g and tert-butanol 0.6 g, [ion exchange water] 6-g and Na_2HPO_4 and $12\text{H}_2\text{O}$ for $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO}_2\text{NH}_4$ 12 g, FeSO_4 and [6 g and] $7\text{H}_2\text{O}$ for ammonium persulfate 0.009 g, 11 g and 40.5g $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ were added for EDTA and $2\text{H}_2\text{O}$ (ethylenediaminetetraacetic acid 2 matter of chance), and 99.8 g of vinylidene fluoride was taught for the gaseous phase after substitution with nitrogen. After carrying out temperature up to 25 **, the 1-% of the weight solution of $\text{CH}_2\text{OHSO}_2\text{Na}$ and $2\text{H}_2\text{O}$ (Rongalite) was added at the rate of 21 ml/hr, and the polymerization reaction was performed. Since the pressure declined with advance of the reaction, vinylidene fluoride was taught so that the pressure of 23 atmospheres might be maintained. The gaseous phase after 5 hours was

purged, the polymerization was suspended, and the emulsion of 30 % of the weight of concentration was obtained.

[0065]It condensed, washed and dried and vinylidene fluoride / $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ copolymers were collected. The presentations of this copolymer were vinylidene fluoride / $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3=89/11$ (weight ratio), and the limiting viscosity which used THF as the solvent was 1.4 dl/g.

[0066]It was made to warm and dissolve in argon atmosphere, agitating this copolymer 10 weight section to THF32 weight section. Let this be the solution 1. Next, LiPF_6 was dissolved in the solvent which mixed ethylene carbonate and propylene carbonate to 1/1 by the volume ratio in argon atmosphere by the concentration of 1 mol/l. Let this be the solution 2.

[0067]The solution 2 of five weight sections was added to the solution 1 of 21 weight sections, and it heated and agitated at 60 **. This solution was applied in bar coater on the glass plate, it dried at 40 ** for 1 hour, acetone was removed, and the 100-micrometer-thick transparent polymer electrolyte film was obtained. Said copolymer, ethylene carbonate / propylene carbonate mixed solvent, and LiPF_6 of the presentation of this film were 48/46/6 in the weight ratio.

[0068]This film was exfoliated from the glass substrate and electrical conductivity was measured in 25 ** and argon atmosphere by the alternating-current-impedance method.

Electrical conductivity was $4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$.

[0069]Next, the positive pole collector was produced as follows. It is 99.8 % of the weight or more of aluminum purity, and a copper content is less than 0.05 % of the weight, The mixed water solution which consists of 0.1 % of the weight of 4 % of the weight of 1 % of the weight of 10 % of the weight of chlorides / phosphoric acid / nitric acid / sulfuric acid is used as an etching electrolysis solution using aluminium foil 20 micrometers in thickness, 7 cm in width, and 10 cm in length, 35 Hz and the 2nd step performed 25-Hz 2 steps of exchange etching at 25 ** at 45 ** by current density 0.4 A/cm^2 at 0.3 A/cm^2 , and the 1st step obtained the aluminium foil which carried out surface roughening of both sides.

[0070]The obtained foil was 19 micrometers in thickness, and surface roughening layer thickness of both sides was the same, and was 2.5 micrometers, respectively. Hauling breaking strength was 1.6 kg per foil width of 1 cm, when electron microscope observation was carried out by 20,000 times, the spongy etching pits were 0.1 micrometer of average pore sizes, the hole which exists in per $[1 \text{ cm}^2]$ was an abbreviation 8×10^9 individual, and electric capacity was 33 F/cm^2 .

[0071] LiCoO_2 powder with a particle diameter of 5 micrometers as positive active material Eleven weight sections, Acetylene black with a particle diameter of 0.01 micrometer or less

was warmed as a conducting material, having mixed 1.5 weight sections and the above-mentioned copolymer by six weight sections, having mixed the solution 2 in argon atmosphere, and agitating 11 weight sections and THF70 weight section, and slurry was obtained. This slurry was applied to the above-mentioned aluminium foil in bar coater, it dried, and the anode was obtained. Abnormalities, such as exfoliation, were not accepted even if it bent the positive electrode body which consists of this positive pole collector, positive active material, and polymer electrolyte 180 degrees.

[0072]It is mesophase carbon fiber powder (the average diameter of 8 micrometers) as negative electrode active material. The average length of 50 micrometers, 0.336 nm of spacings (002) 12 weight sections, the copolymer 6 above-mentioned weight section, and the solution 2 were warmed mixing and agitating 11 weight sections and THF70 weight section in argon atmosphere, and slurry was obtained. This slurry was applied and dried in bar coater by 20 micrometers in thickness to the copper foil which carried out sandblasting of the surface, and the negative electrode body was obtained.

[0073]Fabricate the above-mentioned polymer electrolyte film on a 1.5-cm square, and a positive electrode body with an effective electrode area of 1 cm x 1 cm and a negative electrode body are made to counter via this, It inserted and bound tight with two polytetrafluoroethylene backboards of a 3-cm angle at 1.5 mm in thickness, and the lithium ion secondary battery element was assembled by covering the outside with an outer packaging film. The whole also of this operation was performed in argon atmosphere.

[0074]Charge-and-discharge conditions are constant current of 0.5C, and, as for charge voltages, discharge voltage did the charge-and-discharge cycle test by the potential regulation to 2.5V to 4.2V. As a result, the capacity maintenance rate after 500 cycles was 93%.

[0075][Example 2] Except having used 100-micrometer-thick lithium/aluminum alloy foil as a negative electrode, the lithium secondary battery element was assembled like Example 1, and the charge-and-discharge cycle test was done like Example 1. The capacity maintenance rate after 500 cycles was 90%.

[0076][Example 3] the electrolytic condition of aluminum etching in Example 1 -- that is, Frequency, current density, temperature, electrolysis time, etc. are changed, it has 19 micrometers in thickness, and a surface roughening layer to both sides, and the thickness of one side is 6 micrometers. The number of holes with which the average pore size of the spongy etching pit measured by 20,000 times as many electron microscope observation exists in 0.08 micrometer and per $[1 \text{ cm}^2]$ is an abbreviation 4×10^{10} individual, and the aluminium foil charge collector whose portion by which surface roughening is not carried out is 7 micrometers was obtained. The hauling breaking strength of this foil was 0.8 kg per foil width of 1 cm, and electric capacity was 150 F/cm^2 . When the positive electrode body was produced like Example 1, the positive electrode body cut during handling of a positive electrode body,

and use was not borne.

[0077][Example 4] The positive electrode body was produced like Example 1 except having used for the positive pole collector what carried out surface roughening of the 30-micrometer-thick aluminium foil mechanically with the sandpaper of #600. A linear groove a depth of 7 micrometers and 4-15 micrometers in width was formed in the surface of the charge collector by which surface roughening was carried out. Where a positive electrode body is placed evenly, although it was normal, when bent 90 degrees, it exfoliated from the charge collector. When the polymer battery was produced like Example 1 using this positive electrode body and the charging and discharging cycle test was done, the capacity maintenance rate after 50 cycles was 50%.

[0078]When a linear groove a depth of 7 micrometers and 4-15 micrometers in width was formed like 20-micrometer-thick aluminium foil and the positive electrode body was produced like Example 1, the intensity of the positive electrode body was weak and was not able to produce a cell.

[0079]

[Effect of the Invention]Since the positive electrode body for nonaqueous secondary batteries of this invention has the strong adhesion power of positive active material and a binder, and a charge collector, a charge-discharge cycle characteristic is excellent. Since the polymer electrolyte which contained the solvent and swelled also has a function of a binder in the case of the nonaqueous secondary battery which has a polymer electrolyte especially, compared with the cell of an electrolysis solution system, it has been a problem that the adhesion power of positive active material and a charge collector is weak, but. If the positive electrode body of this invention is used, the adhesion power of positive active material and a polymer electrolyte, and a charge collector is strong, and the polymer electrolyte use rechargeable battery excellent in the cycle characteristic is obtained.

[Translation done.]